Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	41 (1968)
Heft:	6-7
Artikel:	Edelgaskristalle, eine Übersicht
Autor:	Hingsammer, J. / Lüscher, Edgar
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-113948

#### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. <u>Mehr erfahren</u>

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. <u>En savoir plus</u>

#### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. <u>Find out more</u>

### Download PDF: 01.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

#### von J. Hingsammer und Edgar Lüscher

Physikdepartment der Technischen Hochschule München

(27. IV. 68)

#### I. Einleitung

Obwohl die Physik der Edelgase bis ins letzte Jahrhundert zurückreicht (Tabelle 1), hat das Interesse an festen Edelgasen erst in den letzten beiden Jahrzehnten zugenommen.

	Daten zur Eaelgasphysik	
1890	Entdeckung der Edelgase	Lord Rayleigh Sir William Ramsay
1908	Verflüssigung von Helium	Kamerlingh-Onnes
1912	Erster Heliumkristall	W. H. KEESOM
1951	Beginn systematischer Untersuchungen an festem Argon	E. R. Dobbs G. O. Jones J. R. Barker
1957	Zusammenfassung der vorhandenen Arbeiten an festem Argon	E. R. Dobbs G. O. Jones
1962	Beginn der Edelgaschemie ( $XeF_4$ )	N. Bartlett D. H. Lohmann
1964	Zusammenfassung der vorhandenen Arbeiten an festen Edelgasen	G. L. Pollack G. Boato

Tabelle 1 Daten zur Edelgasphysik

Vom Standpunkt der theoretischen Festkörperphysik aus haben sich die Edelgaskristalle als Modellkristalle erwiesen, an denen sich in idealer Weise Gittereigenschaften studieren lassen: die Kräfte zwischen den Atomen sind vom Van-der-Waals-Typ, d. h. schwach, kurzreichweitig, dazu in erster Näherung von sphärischer Symmetri und Zweikörperkräfte (Teil IIb); die Gitterplätze sind von identischen neutralen Atomen besetzt; im Gegensatz zu Metallen und Alkalihalogeniden müssen keine Elektron-Gitterwechselwirkungen und langreichweitige elektrostatische Felder berücksichtigt werden. Diese unkomplizierten Verhältnisse ermöglichen es, die physikalischen Eigenschaften des Kristalls durch ein einfaches interatomares Potential zu beschreiben und zu berechnen (Teil IIb). Die direkte Prüfung der theoretischen Modelle durch Experimente liegt auf der Hand. Eine gewisse Sonderrolle spielt dabei das Helium; wegen der besonderen Nullpunktseigenschaften (siehe in der Tabelle 2 das Verhältnis Nullpunktsenergie zu Bindungsenergie) lassen sich an Helium makroskopische Beobachtungen quantenmechanischer Effekte anstellen, man könnte von unmittelbar «erlebter Quantenmechanik» sprechen. Da die Physik von He aber zu einem eigenen Teilgebiet gewachsen ist, soll hier nicht darüber berichtet werden.

Ein weiterer Grund für das wachsende Interesse an festen Edelgasen liegt in den jetzigen experimentellen und technischen Möglichkeiten. Abgesehen davon, dass es heute keine Schwierigkeit mehr darstellt, hochreine Edelgase (99,999%), beliebige Mischungen und Dotierungen herzustellen, ist auch die Tieftemperaturtechnik so weit fortgeschritten, dass es in den letzten Jahren gelungen ist, Edelgaseinkristalle von ccm-Grösse zu züchten und zu untersuchen (Teil III). Obwohl das Experimentieren und Manipulieren mit diesen Kristallen – sie sind nur bei tiefen Temperaturen beständig – noch keineswegs befriedigend gelöst ist, gibt es doch keine unüberwindlichen Schwierigkeiten. In den letzten Jahren sind deshalb sehr exakte Messungen von vielen Edelgaseigenschaften gelungen (Teil IV), ja sogar einige Messungen, die nur am Einkristall durchzuführen sind (z. B. die Messung der Schallgeschwindigkeiten in den verschiedenen Kristallrichtungen).

Seit dem Übersichtsartikel von POLLACK «The Solid State of Rare Gases» vom Juli 1964 [1] sind mehrere hundert Arbeiten auf diesem Gebiet erschienen; trotzdem sind die bedeutendsten Edelgaskristallgruppen noch auf wenige Orte wie London, Princeton, Rutgers, Illinois und Chicago beschränkt.

Die folgende Schrift soll einen kurzen Einblick in die zur Zeit wichtigen Probleme der Edelgasfestkörperphysik geben und dazu noch allgemein die Besonderheiten dieses Teils der Physik aufzeigen.

#### II. Physikalische Eigenschaften der Edelgase

### a) Überblick

In Tabelle 2 sind die wichtigsten Eigenschaften von festem Neon, Argon, Krypton und Xenon zusammengestellt. Auf Radon wurde nicht eingegangen, da es experimentell wegen seiner Radioaktivität wenig untersucht wurde und wohl auch für den Theoretiker prinzipiell nichts Neues bringt. Zum eingehenderen Studium der Edelgaseigenschaften sei auf die jeweilige Literatur in der Tabelle und die zusammen-





	Tabelle	2		
Eigenschaften der festen	Edelgase Ne, Ar, Kr, Xe	(Literatur [1–4], sonst i	n den Klammern).	
	Ne	Ar	Kr	Xe
	Tripelpunktsdaten			
Tripelpunktstemperatur $T~(^{\circ}{ m K})$	24,56	$83,810 \pm 0,001$	$115,776\pm 0,001$	161,37
Tripelpunktsdruck $P_t$ (mmHg)	323,5	$516,86\pm 0,02$	$548,70 \pm 0,10$	612,2
Dichte (fest) (g/cm <sup>3</sup> )	1,444	1,616	2,826	3,540
		(Lit. [01])		
Dichte (flüssig) (g/cm <sup>3</sup> )	1,248	1,410	2,451	3,076
Schmelzwärme (cal/mol)	80,1	284,5	392,0	548,5
Sublimationsenergie (cal/mol)	511	1861 Î	2579	3450
Wärmeleitfähigkeit (Festkörper) (mW cm <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup> )	3,1	3,0	2,3	2,0
	Nullpunktsdaten			
Gitterkonstante (Å)	$4,46368 \pm 0,00009$	$(5,31106\pm0,00008)$	5,645	6,131
	(Lit. [51])	(Lit. [5])	(Lit. [50])	
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	1,507	1,771	3,094	3,782
	(Lit. [51])	(Lit. [5])		
Debyetemperatur (°K)	$74,6\pm1,0$	$93,3\pm0,6$	$71,7\pm0,7$	$64,0\pm0.8$
	(Lit. [40])	(Lit. [73])	(Lit. [73])	(Lit. [40])
Isotherme Kompressibilität (cm²/dyn)	$(8,92 \pm 0,3)$ (1.it [51])	$(3,74 \pm 0,05)$ (T.it [51]	$(2,90 \pm 0,04)$	$(2,8\pm0,1)$
Sublimationsenergie (cal/mol)	450 + 10	1850 + 12	2666 + 50	3830 + 50
Atomvolumen (cm <sup>3</sup> /mol)	13,4	22,6	27,1	34,7
Nullpunktsenergie (cal/mol)	154	187	145	123
Nullpunktsenergie zu Bindungsenergie	0,34	0,101	0,054	0,032
(= Sublimationsenergie bei $0^{\circ}$ K, 3,92 bei He)				
	Kritische Daten			
Kritische Temperatur $T_c$ (°K)	44,5	150,9	209,4 54 3	289,8
Dichte $(g/cm^3)$	0,484	+0,3 0,536	6,450 0,908	1,100

916

# J. Hingsammer und Edgar Lüscher

**H.** P. A.

	Normaldruckdaten			
Schmelzpunkt (°K) Siedepunkt (°K) Verdampfungswärme (cal/mol)	24,57 27,07 414	83,82 87,293 1555,0 土 4,6 (Lit. [98])	115,79 119,81 2158	161,38 165,04 3020
	Streuquerschnitte (barn	1)		
$\sigma$ abs. Röntgen ( $\lambda = 1,54$ Å) $\sigma$ coh. Neutron thermisch $\sigma$ incoh. Neutron thermisch $\sigma$ abs. Neutron thermisch	819 2,4 < 2,8 < 2,8	7420 0,5 0,4 0,62	13600 7,2 7,2 31	71000 4,3 4,3 74 (Xe <sup>124</sup> )
	Spezifische Wärme $C_{I\!\!P}$ (	cal/mol °K)	5	2,72 · 10 <sup>6</sup> (Xe <sup>135</sup> )
$T = 2^{\circ}K$	0,039	0,0195	0,0439	0,065
$T = 5^{\circ}K$	(Lit. [40]) 0,760	(Lit. [90]) 0,368	(Lit. [73]) 0.8535	(Lit. [40]) 1.350
$T = 10^{\circ}K$	(Lit. [40]) 5,42	(Lit. [90]) 3.306	(Lit. [73]) 5.935	(Lit. [40]) 7.84
$T = 20^{\circ}K$	(Lit. [40]) 19,14	(Lit. [90]) 12,51	(Lit. [73]) 15,97	(Lit. [40]) 17,68
	(Lit. [40])	(Lit. [90])	(Lit. [73])	(Lit. [40])
Selbstdiffusionskoeffizient $D_{0}$ (cm <sup>2</sup> /sec)		4		7,3 + 0,4 - 0,2
Aktivierungsenergie Q (cal/mol) ( $D = D_0 e^{-Q/RT}$ ) Masse, $10^{-24}$ gr Gitterkonstante (Å; 4,25°K)	33,510 $(4,46377 \pm 0,00008)$ Å	(Lit. [47]) 3865 $\pm$ 200 (Lit. [47]) 66,28 (5,31106 $\pm$ 0,00008) Å	$139,05 (5,64586 \pm 0,00010) \text{ Å}$	(L.it. [93]) 7400 $\pm$ 50 (L.it. [93]) 217,9 6,13
maximale Wärmeleitfähigkeit J <sub>max</sub> (mW cm <sup>-1</sup> °K <sup>-1</sup> ) bei tiefen Temperaturen Grüneisenparameter bei 20°K	(Lit. [51]) 47 bei 3,4°K (Lit. [1]) 2,2 <sup>a</sup> ) (Lit. [51])	(Lit. [50]) 600 bei 5°K (Lit. [47]) 2,6 <sup>a</sup> ) (Lit. [5])	(Lit. [50]) 17 bei 11,5°K (Lit. [1]) 2,05 (T it - 11)	24 bei 16,1°K (Lit. [1]) 1,95 /1 it. 11)
a) Den graphischen Darstellungen entnommen.				([+])

Vol. 41, 1968

Edelgaskristalle, eine Übersicht

917

fassenden Artikel von POLLACK [1], DOBBS und JONES [2], HOLLIS HALLETT [3] und BOATO [4] hingewiesen. Hier sollen nur einige wenige, besonders auffallende Eigenschaften der Edelgase diskutiert werden.

Die Figur 1 zeigt die schematischen Zustandsdiagramme von Ne, Ar, Kr und Xe.  $T_t$  und  $T_c$  sind die Temperaturen des Tripel- bzw. kritischen Punktes,  $P_t$  und  $P_c$  die entsprechenden Drücke; die Zahlenwerte sind in der Tabelle 2 zu finden. In den charakteristischen Grössen des Zustandsdiagramms  $P_c$  und  $P_t$  spiegeln sich bereits die wesentlichen Besonderheiten der Edelgase:  $P_c$  und  $P_t$  liegen durchwegs sehr hoch; bei Argon erreicht der Tripelpunktsdruck 516 Torr, der kritische Druck 48,3 atm; die höchsten Werte weist Xenon mit  $P_t = 612$  Torr und  $P_c = 57,6$  atm auf. Diese hohen Drücke und die Steilheit der Fest-Flüssig-und Flüssig-Gasförmig-Zweige haben zur Folge, dass sich der Schmelz- und Siedepunkt bei Normaldruck durchschnittlich um etwa 4 °K unterscheidet; die flüssigen Edelgase existieren also nur in einem relativ schmalen Temperaturbereich.

Auffallend ist weiterhin die verhältnismässig grosse Gitterkonstante für Kristalle, die aus gleichen Atomen aufgebaut sind. So beträgt die Gitterkonstante nach neuesten Messungen von PETERSON, BATCHELDER und SIMMONS [5] für Argon beispielsweise  $5,31106 \pm 0,00008$  Å bei 0°K<sup>1</sup>) und nimmt von 0°K bis 80°K um den beträchtlichen Betrag von fast 3% zu.

Die isotherme Kompressibilität steigt ebenfalls mit wachsender Temperatur zu relativ hohen Werten an, die Kristalle werden also sehr weich (Technologie!). Figur 2 stellt eine Messung von URVAS, LOSEE und SIMMONS [6] der isothermen Kompressi-



Kompressibilität von Krypton in Abhängigkeit von der Temperatur. □ = gemessen nach URVAS, LOSEE und SIMMONS [6], • = berechnet nach FELDMAN und KLEIN [7] mit einem 6-12- bzw. 6-13-Mie-Lennard-Jones-Potential.

Da die Gitterkonstanten mit Röntgenstreuung gemessen werden, sind sie üblicherweise in X-Einheiten angegeben. 1000 X = 1,002056 Å nach J. A. BEARDEN, Phys. Rev. 137, B455 (1965); der Unterschied von 0,2% rührt von ursprünglich fehlerhaften Messungen der Avogadro-Zahl her.

bilität von Kr in Abhängigkeit von der Temperatur dar. (• = Rechnung von FELD-MAN und KLEIN [7].)

Die Edelgase haben ferner sehr hohe Elektronenanregungsenergien, sodass Absorptionsspektren von atomaren Edelgasen im UV liegen. Bei der Berechnung des Kristallgrundzustandes können deshalb Beimischungen angeregter Zustände ausser acht gelassen werden.

Sämtliche genannten Eigenschaften sind verschiedene Erscheinungsformen *eines* physikalischen Merkmals: abgeschlossene und abgesättigte Elektronenschale, dadurch geringe Bindungskraft zwischen den Atomen und weiches Gitter.

# b) Das interatomare Potential und die Berechnung thermodynamischer Eigenschaften

Eine Übersicht der theoretischen Arbeiten an Edelgaskristallen bietet der Artikel von Horton: «The Ideal Rare Gas Crystals» [8]. Hier soll zum allgemeinen Verständnis die theoretische Behandlung der festen Edelgase nur angedeutet werden.

Ausgangspunkt für irgendwelche Berechnungen an Edelgaskristallen bildet die Art ihrer Bindungskräfte. Sie sind in erster Näherung von sphärischer Symmetrie, kurzreichweitig und Zweikörperkräfte, d.h. die Kräfte zwischen zwei Gitterteilchen sind angenähert unbeeinflusst von der Anwesenheit der übrigen Gitterteilchen. Diese Art von Bindung gestattet die Beschreibung makroskopischer Eigenschaften durch ein additives interatomares Potential.



Schematische Potentialkurve.

Sind zwei Edelgasatome genügend weit voneinander entfernt, so ziehen sie sich mit der bekannten Van-der-Waals-Kraft an, die nach der Quantenmechanik (Störungsrechnung zweiter Ordnung angewendet auf die Wechselwirkung zweier neutraler Atome) im Potential einen Beitrag proportional  $1/r^6$  liefert [9]. Im Nahbereich treten Abstossungskräfte auf, die durch die Überlappung der Ladungswolken verursacht sind; das führt zu einem positiven Beitrag im Potential, der im allgemeinen durch einen Ausdruck  $+ e^{-r/r_0}$  (Buckingham-Morse-Potential) bzw. durch  $1/r^m$  mit  $10 \leq m \leq 14$ (Mie-Lennard-Jones-Potential) berücksichtigt wird. Das einfachste der verwendeten Potentiale, die sich im wesentlichen durch die Form des abstossenden Terms unterscheiden, ist das Lennard-Jones-6-12-(m = 12)-Potential; es lässt sich in der Form

$$\phi(r) = 4 \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right\}$$

schreiben. Die Bedeutung von  $\varepsilon$  und  $\sigma$  wird aus Figur 3 klar;  $\varepsilon$  liegt in der Grössenordnung von  $2 \cdot 10^{-14}$  erg,  $\sigma$  in der von  $3 \cdot 10^{-8}$  cm bei Argon.

Um die beiden Parameter  $\sigma$  und  $\varepsilon$  festzulegen, werden zwei unabhängige Kristalleigenschaften benutzt, z.B. die auf 0°K extrapolierte Gitterkonstante und die Sublimationsenergie [10]. Prinzipiell können beliebige Edelgaseigenschaften zur Fixierung des Potentials benutzt werden, beim MUNN-SMITH-Potential [11] beispielsweise werden die Parameter aus Werten der Gasphase (Virialkoeffizient, Viskosität, Diffusion usw.) bestimmt; in der Arbeit von Götze und SCHMIDT [12] aus dem zweiten Virialkoeffizienten und der Gitterkonstante bei 0°K. Auch aus Röntgenstreudaten am Gas lässt sich das interatomare Potential fixieren, dazu MIKOLAJ und PINGS [13].

Mit Hilfe des interatomaren Potentials lassen sich nun die makroskopischen Eigenschaften wie spez. Wärme, elastische Konstanten, Phononendispersionskurven, Debyetemperatur, Bindungsenergie, Grüneisenparameter usw. berechnen (Literatur vor 1964 bei [1], nach 1965 z. B. [7, 8, 14–16]). In den neueren Arbeiten werden zusehends Dreikörperkräfte, Gitteranharmonizität und Nullpunktsenergie in erster Näherung berücksichtigt (z. B. [10, 12, 14, 17–32]). Diese ausgedehnteren Rechnungen sind deshalb wesentlich, weil viele physikalische Grössen recht empfindlich auf den Betrag der Anharmonizität, der Nullpunktsenergie und der Dreikörperkräfte reagieren. Die Bindungsenergie wird bei Berücksichtigung der Dreikörperkräfte z. B. zu 7% niedriger berechnet [12]; ebenso verändern sich die Leerstellenbildungsenergien, die Energie der Stapelfehler und die elastischen Konstanten [33–38]. Ein experimenteller Nachweis, wie gross der Einfluss von Dreikörperkräften ist, gelang kürzlich LosEE und SIMMONS [33] mit der Messung der Leerstellenbildungsenergien.

### III. Das Experimentieren mit Edelgaskristallen

# a) Die Herstellung der Kristalle

Gerade die Eigenschaften, die die Edelgaskristalle vom Standpunkt der Theorie aus interessant machen, nämlich die kurze Reichweite und Schwäche ihrer Bindungskräfte, sind die Ursache grosser Schwierigkeiten bei der Herstellung von Einkristallen. Dabei ist das Wort Einkristall (Kristall-Bereich, in dem die Gitterorientierung, abgesehen von der Mosaikstruktur, einheitlich ist) ein relativer Begriff; ein Festkörper besteht immer aus Einkristallen, massgebend ist die Grösse der einkristallinen Bereiche. Starke, langreichweitige Bindungskräfte ziehen die Atome bei der Kristallisation stärker an die noch freien Gitterplätze eines einkristallinen Keims, als schwache, kurzreichweitige. Die Bildung immer neuer, verschieden orientierter Keime (Körner) ist bei den letzteren wahrscheinlicher.

Es gibt eine Reihe von Untersuchungen an Edelgaskristallen, wozu kein Einkristall entsprechender Grösse benötigt wird, sondern ein «guter» Polykristall genügt. Z.B.: Die Bestimmung der Gitterkonstante nach Debye-Scherrer-Röntgenstreuung [39], die einkristalline Bereiche von einigen 100 Å bis 10000 Å verlangt, die Messung der spez. Wärme [40] oder der gemittelten Schallgeschwindigkeiten [41]. (Bei höheren Temperaturen ist es nicht leicht, Polykristalle mit gleichmässig kleinen Körnern herzustellen.) Trotzdem müssen viele Untersuchungen, und meistens gerade die für die Prüfung der Theorie wesentlichen, an Einkristallen durchgeführt werden. Dazu drei Beispiele: Eine Messung der Gitterkonstante auf 6 Stellen genau erfordert den Über-

gang von der Debye-Scherrer-Röntgenstreuung zur Braggstreuung; die genauesten Werte der Gitterkonstante werden zur Zeit durch Braggstreuung an ca. 1 cm<sup>3</sup> grossen Einkristallen bestimmt [5]. Die thermische Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen wird wesentlich beeinflusst von der Streuung an Korngrenzen [42]. Eine Messung der Schallgeschwindigkeiten in den verschiedenen Kristallrichtungen ohne einen Einkristall genügender Grösse ist unmöglich. Aus diesem Grunde ist man bestrebt, grössere Einkristalle zu ziehen. Am meisten wurde mit Argon experimentiert: BARKER, DOBBS und JONES [43] erhielten Körner von 0,1 mm Durchmesser durch einfaches Sublimieren auf eine Platte von etwa 70°K. STANSFIELD [44] erreichte Körner bis zu 4 mm Durchmesser mit einer modifizierten Bridgemanmethode. Durch langsames Absenken (1 mm/min) einer argongasgefüllten Röhre in flüssigen Sauerstoff von 70°K friert Argon aus der Schmelze aus. Eine ähnliche verbesserte Methode verwendeten BOLZ et al. [45], BELTRAMI [46] und schliesslich BERNÈ et al. [47]; die einkristallinen Zonen von 1 cm<sup>3</sup> Grösse schätzte man aus Debye-Scherrer-Aufnahmen bzw. aus Ätzlinien, die man mit einem Mikroskop betrachtete. Die Ziehgeschwindigkeit bei BERNÈ et al. betrug 3 mm/h. Systematischere Untersuchungen mit verschiedenen Ziehgeschwin-



Argon-Ziehapparatur nach Egger, Gsänger und Lüscher [53].

921

digkeiten, von der flüssigen und dampfförmigen Phase und mit verschiedenen Temperzeiten wurden von FARABAUGH und POLLACK [48] und PETERSON, BATCHELDER und SIMMONS [49] durchgeführt. Die Ergebnisse der letzten Arbeit sind, kurz zusammengefasst, folgende: Kristalle, die aus der Schmelze gezogen werden, sind in der Regel besser als die aus der Dampfphase gezogenen. Ziehgeschwindigkeiten von 0,7 bis 1,5 mm/h und Temperzeiten von 10–50 Stunden erzeugen Einkristalle von etwa 5–10 mm Durchmesser; häufig entstehen Zwillinge. Höhere Ziehgeschwindigkeiten als 1,5 mm/h ergeben immer Polykristalle. Die Kristallorientierung wurde mit Laue-Rückstreuung bei 4,2 °K festgestellt. Wesentlich bei der Ziehmethode scheint zu sein, dass in einer Mylarröhre von 0,013 mm Wandstärke und 3 mm Durchmesser ein Keim gezogen wird, der, 2 mm hoch, für mehrere Stunden getempert wird. Dadurch erhöht sich die Wahrscheinlich keit, dass der Keim an der Fest-Flüssig-Grenze einkristallin wird.

Diesselbe Methode wurde neuerdings auch bei Krypton und Neon verwendet [50, 51].

Eine andere Art der Kristallzucht beschreibt DANIELS et al. [52]; der Kristall wird bei einem Druck von 2300 atm aus der Schmelze gezogen; die Druckkammer besteht aus einer Aluminiumlegierung und einer Spitze zur Keimbildung.

Figur 4 zeigt eine Argon-Ziehanlage von EGGER, GSÄNGER und LÜSCHER [53]. Der Kristall wächst durch Absenken des Ziehrohres in einem geheizten Sauerstoffbad aus der Schmelze. Wichtig ist die Mantelheizung, sie soll das Wachsen neuer Keime an der Wand verhindern. Die Grösse und Güte der Kristalle wurde mit Neutronen-Braggstreuung bestimmt; man fand einkristalline Bereiche zwischen 3 und 10 cm<sup>3</sup>. Auf Figur 5 ist rechts ein Neutronenprimärstrahl, links der dazugehörige Braggreflex dargestellt.





Figur 5 Neutronenbraggstreuung. Rechts der Primärstrahl, links der dazugehörende Braggreflex.

Das technische Problem bei der Kristallzucht bildet einmal das eigentliche Entstehen eines einkristallinen Keimes, zum anderen die Korrelation des ganzen Kristalls zum Keim. Zum letzteren ist notwendig, dass der wachsende Kristall eine konvexe Oberfläche hat; nur so werden an der Wand neu entstehende Keime unterdrückt.

### b) Messung und Untersuchung

Die typischen Eigenschaften der Edelgase erschweren nicht nur die Herstellung, sondern erfordern auch eine spezielle Experimentiertechnik. Diese Technik wird geprägt von vier Eigenschaften: schlechte Wärmeleitung, hoher Dampfdruck, grosser Ausdehnungskoeffizient und niedriger Schmelzpunkt (Tab. 2). Der hohe Dampfdruck macht die Lagerung der Kristalle bei «tiefen» Temperaturen («tief» in bezug auf die Schmelzpunktstemperatur) notwendig, um ein Umsublimieren in den Gefässen zu vermeiden. Andererseits werden die Kristalle aber in der Nähe des Schmelzpunktes gezogen, sie müssen also nach dem Ziehen abgekühlt werden. Die schlechte Wärmeleitung und der hohe Ausdehnungskoeffizient lassen diesen Vorgang recht problematisch werden, da schon verhältnismässig kleine Temperaturgradienten den Kristall zum Zerreissen bringen. (Temperaturgradienten werden manchmal durch Einziehen von Kupferdrähten vermieden [54], was natürlich die Untersuchungsmöglichkeiten stark vermindert.) Vor der Abkühlung müssen die Kristalle von der Wand weg, an der sie beim Ziehen nach der üblichen Bridgemanmethode haften, geheizt oder abgedampft werden im Hinblick auf die verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Wand und Kristall.

Weiter ist es schwierig, die Kristalle aus den Ziehrohren heraus in andere Gefässe umzusetzen, ohne die Güte zu verschlechtern; geringste mechanische Beanspruchung bildet Gleitebenen und erhöht die Dichte der Versetzungslinien; man ist daher immer bestrebt, die Kristalle im eigenen Ziehgefäss zu untersuchen. Das führt häufig zu recht komplizierten Apparaturen. So benützen PETERSON und SIMMONS [55] einen Kryostaten mit folgenden Einrichtungen: temperaturvariable Probenkammer mit einem Temperaturgradienten entlang der Längsachse des wachsenden Kristalls; rechtwinklig zueinander ein Berylliumfenster für Röntgenaufnahmen und ein Fenster zur optischen Beobachtung.

Ist das Umsetzen unvermeidlich, so muss es unter Schutzgasatmosphäre und bei Stickstofftemperatur erfolgen.

Zur Untersuchung der Grösse und Güte von einkristallinen Körnern sind drei Methoden bekannt: optische Beobachtung von Ätzlinien nach Abdampfen, Röntgenbraggstreuung und elastische Neutronenbraggstreuung. Von diesen drei Möglichkeiten ist aber nur die letzte geeignet, ausgedehntere Körner echt zu erfassen. Mit der Röntgenstreuung sieht man nur die Oberfläche, da der Absorptionsquerschnitt (Tab. 2) sehr hoch liegt, und die Korrelation, Ätzungslinien an der Oberfläche – einkristalline Bereiche – ist zweifelhaft, jedenfalls noch nicht bewiesen, z. B. durch Vergleich mit Neutronenstreumessungen. Wegen des Debye-Waller-Faktors muss die Neutronenstreuung bei Heliumtemperatur erfolgen.

### **IV. Neuere Arbeiten**

Unter «neuere» Arbeiten sollen einige experimentelle Arbeiten nach dem zusammenfassenden Artikel von POLLACK [1] verstanden werden; theoretische Arbeiten werden nur insoweit berücksichtigt, als sie zum Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen dienen.

### a) Gitterkonstante, Dichte und thermische Ausdehnung

Eine genaue Bestimmung der Gitterkonstante bei 0°K ist massgebend für die Fixierung der beiden Parameter  $\varepsilon$  und  $\sigma$  des interatomaren Potentials (Teil IIb). BARRETT und MEYER [54] berichten nach DOBBS et al. [56] über eine Messung der Gitterkonstante im Temperaturbereich von 4°K bis 81°K bei Argon. Sie verwenden bis 65°K das Debye-Scherrer-Verfahren, über 65°K wegen der Schwierigkeit, einen guten Polykristall zu erhalten, die Röntgenstreuung am Einkristall. Für Temperaturen über 21°K erhalten sie den empririschen Zusammenhang  $a = 5,29980 + 5,6389 \cdot 10^{-4} \text{ T} + 1,4231 \cdot 10^{-5} \text{ T}^2 + 3,552 \cdot 10^{-8} \text{ T}^3$  (Å), für 4,2°K bzw. 15°K:  $a = (5,311_8 \pm 0,0005)$  Å.

Eine um den Faktor 20 genauere Röntgenstreumessung an Argon mit einer rotierenden Rückstrahlkamera [57] gelang PETERSON, BATCHELDER und SIMMONS [5], indem sie im ganzen Temperaturbereich am Einkristall streuten (Teil IIIa). Figur 6 zeigt den Verlauf der Gitterkonstante und der röntgenographischen Dichte als Funktion der Temperatur für Argon, Tabelle 2 gibt den auf 0°K extrapolierten Wert der



Gitterkonstante und Röntgenstreudichte von Argon nach Peterson, Batchelder und Simmons [5].

Gitterkonstante wieder. Die mit Röntgenstreuung gemessene Dichte beinhaltet, im Gegensatz zur Bestimmung aus Volumen und Masse einer Probe, Gitterfehlstellen und Gitterdefekte nicht. Durch Vergleich der beiden Dichten lässt sich deshalb die Leerstellenkonzentration ermitteln. PETERSON, BATCHELDER und SIMMONS [58] erhalten durch Vergleich mit Messungen von SMITH [59], PIERCEY [60] und DOBBS [56] für Argon einen Leerstellenanteil am Tripelpunkt von weniger als  $2 \cdot 10^{-3}$  pro Mol. VAN WITZENBERG [61] kommt mit einer Tripelpunktsdichte von  $\varrho = 1,616$  g/cm<sup>3</sup>, die er aus PVT-Messungen erhält, auf einen Molbruch von  $3,7 \cdot 10^{-3}$ .

Die Bedeutung, die eine Messung der Leerstellendichte bzw. der daraus resultierenden Leerstellenbildungsenergie zur Abschätzung von Dreikörperkräften hat [33], wurde bereits in Teil IIb aufgeführt. (Zur Berechnung der Leerstellenbildungsenergie siehe z.B. MUKHERJEE [62] und COTTERILL et al. [63].)

Die Röntgenstreumessungen von PETERSON, BATCHELDER und SIMMONS wurden auch auf NEON und KRYPTON [50, 51] ausgedehnt. Die Werte der gefundenen Gitterkonstanten sind in Tabelle 2 eingetragen.

Aus der Steigung der Funktion Gitterkonstante gegen Temperatur kann der Volumenausdehnungskoeffizient

$$\beta = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

abgeleitet werden. Figur 7 zeigt das Ergebnis bei NEON [51] nach Messungen von BATCHELDER, LOSEE und SIMMONS.



Volumenausdehnungskoeffizient von Neon als Funktion der Temperatur nach Messungen von Batchelder, Losee und Simmons [51].

#### b) Struktur und Legierungen

Nach der Theorie [64, 65] sollten die Edelgase bei T = 0°K in der hcp(hexagonal close-packed)-Phase kristallisieren. Die Gitterenergie eines fcc(face-centered cubic)-Gitters liegt um etwa 0,01% höher. Obwohl der Energieunterschied sehr klein ist, ist trotz verschiedener Deutungsversuche [8, 66] bis heute ungeklärt, weshalb Ne, Ar, Kr und Xe bis zu niedrigsten Temperaturen herab ein fcc-Gitter aufweisen.

Allerdings lassen die Experimente erkennen, dass manchmal fcc- und hcp-Struktur nebeneinander existieren können. BARRETT und MEYER [54] beobachten neben der fcc-Struktur im ungestörten Argongitter auch die hcp-Struktur als Stapelfehler, und sie geben für die hcp-Gitterkonstante einen Wert von  $a = 3,760_9$  Å bei 0°K an. Aus optischen und dielektrischen Untersuchungen an Argon folgern POLLACK et al. [67], dass bei tiefen Temperaturen eine metastabile hcp-Phase existiert, während in der Nähe des Tripelpunktes die fcc-Phase die einzig stabile ist. Die im reinen Argon metastabile hcp-Struktur kann durch kleine Beimengungen von  $N_2$ ,  $O_2$  oder  $CO_2$  stabilisiert werden [54, 68, 69]. Bei Argon- $O_2$ -Legierungen nimmt die hcp-Struktur bei weitem den grössten Teil des Phasendiagramms ein, wie aus Figur 8 deutlich wird.



Figur 8

Phasendiagramm von Ar-O2-Legierungen nach BARRETT und MEYER [68].

Neben den Phasendiagrammen von  $Ar-O_2$  und  $Ar-N_2$  ist auch das von  $Ar-F_2$  kürzlich von BARRETT, MEYER und WASSERMAN [70] gemessen worden.

### c) Kompressibilität und Schallgeschwindigkeit im Polykristall

Ein Zusammenhang zwischen Kompressibilität, Debyetemperatur und Schallgeschwindigkeit im Polykristall ist durch die beiden Gleichungen gegeben:

$$\Theta_D(0) = \frac{h}{k} \left[ \frac{4\pi V}{9N} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-1/3}; \qquad \chi(0)^{-1} = \varrho \left( v_l^2 - 4 v_t^2 / 3 \right); \qquad (1,2)$$

 $\chi(0)$  ist die isotherme Kompressibilität bei 0°K;  $\Theta_D(0)$  die Debyetemperatur bei 0°K,  $v_l$  und  $v_t$  die longitudinale bzw. transversale Schallgeschwindigkeit bei 0°K, jeweils über alle Richtungen gemittelt. Durch Messung der Kompressibilität erhält man mit  $\Theta_D(0)$  die Schallgeschwindigkeiten.

Messungen der Kompressibilität in Abhängigkeit von der Temperatur wurden von URVAS, LOSEE und SIMMONS an Argon und Krypton [6], an Neon von BATCHELDER, LOSEE und SIMMONS [51] and Hand von Röntgernstreuung und mit Helium als Druckgas durchgeführt (siehe auch [49]). Durch Messung der isobaren thermischen Ausdehnung zwischen 4,25 °K und 77,3 °K bei vier verschiedenen Drücken erhielten sie die thermische Ausdehnung (Gitterkonstante) in Abhängigkeit vom Druck. Die Steigung ergibt die isotherme Kompressibilität. In Figur 2 ist die so gewonnene isotherme Kompressibilität in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen, die durchgezogenen Kurven sind Berechnungen von FELDMAN und KLEIN [7], einmal mit einem 6–12- und einmal mit einem 6–13-Mie-Lennard-Jones-Potential. (Zur Berechnung der Kompressibilität in festem Ne, Ar, Kr und Xe siehe auch GUPTA und DAYAL [71, 72].)

Die Beziehung 1 und 2 benützten URVAS, LOSEE und SIMMONS [6] zur Bestimmung der polykristallinen Schallgeschwindigkeiten von Ar, Ne, Kr und Xe mit  $\Theta(0)$ -Werten von FENICHEL und SERIN [40] bzw. BEAUMONT, CIHARA und MORRISON [73]. Sie erhielten die Werte in Tabelle 3.

		Sch	hallgeschwindigkeiten in	Argon und Krypton		
	Polykristalline Schall	geschwindigkeiten		Einkristalline Schallge	schwindigkeiten	
Lit.	URVAS, LOSEE und SIMMONS [6]	LAWRENCE und NEALE [75]	Jones und Sparkes [74]	MOELLER und SQUIRE [78] 110-Richtung	Gsänger, Egger und Lüscher [79] 110-Richtung	PETER, KORPIUN u. Lüscher [80] 111-Ebene
Ar	$V_l (0^{\circ} K)$ = 1641 ± 10 m/sec $V_t (0^{\circ} K)$ = 944 ± 7 m/sec	$V_l (0^{\circ} K)$ = 1630 ± 50 m/sec $V_f (0^{\circ} K)$ = 940 ± 20 m/sec	$V_t (0^{\circ} \text{K})$ = 917 ± 37 m/sec	$V_{I} (0^{\circ} \mathrm{K})$ = 1555 ± 27 m/sec $V_{t_{1}} (0^{\circ} \mathrm{K})$ = 1000 ± 28 m/sec $V_{t_{2}} (0^{\circ} \mathrm{K})$ = 835 ± 26 m/sec	$V_{l}$ (4,2°K) = 1446 $\pm$ 7 m/sec $V_{l}$ (76,8 °K) = 1291 $\pm$ 6 m/sec	n
Kr	$V_{l} (0^{\circ} K)$ = 1379 ± 10 m/sec $V_{t} (0^{\circ} K)$ = 769 ± 8 m/sec					$V (4,2^{\circ}K) = 1405 \pm 80 \text{ m/sec}$ $V (77^{\circ}K) = 1370 \pm 80 \text{ m/sec}$ $V (90^{\circ}K) = 1335 \pm 50 \text{ m/sec}$
	- M - M		2		8	B

Tabelle 3

927

Die Schallgeschwindigkeiten im Polykristall wurden auch direkt experimentell bestimmt von JONES und SPARKES [74], in dem sie Torsionsschwingungen eines Argonstabes untersuchten, und von LAWRENCE und NEALE [75] nach der Methode nach DEBYE und SEARS<sup>2</sup>).

Die auf 0°K extrapolierten Schallgeschwindigkeiten dieser Arbeiten sind in Tabelle 3 eingetragen.

Im Anschluss an BARRON und DOMB [76] und BARRON und KLEIN [24] (siehe auch HORTON und LEECH [10]) berechneten kürzlich FELDMAN und KLEIN [77] die Schallgeschwindigkeiten im Polykristall mit einem Lennard-Jones-Potential. Die Übereinstimmung mit den obigen Werten ist sehr gut, jedoch lassen die grossen Fehlergrenzen der Messungen einen breiten Spielraum.

### d) Elastische Konstanten und Schallgeschwindigkeit im Einkristall

Im fcc-Gitter reduziert sich die Zahl der unabhängigen elastischen Konstanten auf drei,  $c_{11}$ ,  $c_{12}$  und  $c_{44}$ . Da diese die zweiten Ableitungen des Gitterpotentials darstellen, besteht ein unmittelbarer Zusammenhang mit dem Potential, d.h. ein Vergleich zwischen Theorie und Experiment lässt definierte Rückschlüsse auf die Form des interatomaren Potentials zu. Zusätzlich haben Götze und Schmidt [12] gezeigt, dass die Abweichung von der Cauchyrelation  $c_{12} = c_{44}$  Aufschluss über das Vorhandensein von Dreikörperkräften gibt.

Elastische Konstanten lassen sich aus Schallgeschwindigkeiten im Einkristall bestimmen.

Schallgeschwindigkeitsmessungen am Edelgaseinkristall erweisen sich als recht problematisch, einerseits wegen der Schwierigkeiten bei der Kristallherstellung (Teil IIIa), andererseits wegen der Ankopplung des Schallsenders an den Kristall in definierter Richtung.

Bis jetzt sind drei Versuche unternommen worden, Schallgeschwindigkeiten am Einkristall zu messen. Eine Arbeit stammt von MOELLER und SQUIRE [78]; sie bestimmten die transversalen und longitudinalen Schallgeschwindigkeiten zwischen 74 °K und dem Tripelpunkt von Argon mit einer Ultraschall-Puls-Echomethode. Der Kristall wurde mit einer modifizierten Bridgemanmethode hergestellt; aus dem Ätzlinienbild an der Oberfläche schätzten sie die Grösse der einkristallinen Körner auf 1 cm<sup>3</sup> und mehr. Die Unsicherheiten dieser Abschätzung sind jedoch ziemlich gross: Zunächst ist nicht sicher, wie die Verteilung der einkristallinen Körner im Messvolumen war, noch ist deren Orientierung bekannt, da weder Röntgen- noch Neutronenuntersuchung erfolgte; die Schallgeschwindigkeiten selbst wurden nicht echt gemessen, sondern an Werte von JONES und SPARKES [74] angeglichen.

Die elastischen Konstanten bei 0°K ergaben sich zu  $c_{11} = 4,819 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $c_{12} = 1,277 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ ;  $c_{44} = 1,235 \cdot 10^{10} \text{ dyn/cm}^2$ . Die Abweichung von der Cauchyrelation  $(c_{12} - c_{44})/c_{12}$  betrug um 3,3%, die gemessenen Schallgeschwindigkeiten sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Eine weitere Messung der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in 110-Richtung an Argon bei 76,8°K und 4,2°K stammt von GSÄNGER, EGGER und LÜSCHER [79]. Die Kristalle wurden nach dem Bridgeman-Verfahren (Teil IIIa) gezogen und mit

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Lichtbrechung an einem mit Ultraschall angeregten Festkörper.

Neutronenstreuung auf Grösse und Güte untersucht. Die Messung der Schallgeschwindigkeit erfolgte wieder mit einer Puls-Echomethode, die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Ähnliche Messungen wurden kürzlich von PETER, KORPIUN und LÜSCHER [80] auf Krypton ausgedehnt. Die Korngrösse betrug etwa 5 mm<sup>3</sup>; die Körner waren alle in 111-Richtung ausgerichtet, senkrecht dazu war die Orientierung von Korn zu Korn verschieden (Werte in Tab. 3).

Die vorhandenen Messungen lassen sich mit der Theorie vergleichen. FELDMAN und KLEIN [81] berechneten Schallgeschwindigkeiten und elastische Konstanten in Argon mit einem Mie-Lennard-Jones-Potential in 110-Richtung. Figur 9 zeigt die elastischen Konstanten, Figur 10 die longitudinalen Schallgeschwindigkeiten einmal mit einem 6–12- und einmal mit einem 6–13-Potential berechnet (durchgezogene Kurven). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Werten von MOELLER und SQUIRE und GSÄNGER et al. scheint gut zu sein, mit Ausnahme des Wertes von GsÄNGER et al. bei 4,2°K, der sich nicht mit den Berechnungen vereinbaren lässt.





In Figur 11 ist die Temperaturabhängigkeit der longitudinalen Schallgeschwindigkeit in Krypton aufgezeichnet. Neben den Berechnungen von FELDMAN und KLEIN [7] (durchgezogene Kurven) sind die gemessenen Werte von PETER et al. eingezeichnet, dazu ein Wert bei 79°K aus der Steigung der 110-Phononendispersionskurve (longitudinaler Zweig) von DANIELS et al. [52]. Die grosse Messungenauigkeit erlaubt nur einen qualitativen Vergleich.

59



Longitudinale Schallgeschwindigkeiten von Argon in 110-Richtung als  $\varrho v_l^2$  ( $\varrho$  = Dichte) aufgetragen gegen die Temperatur.

- = berechnet von FELDMAN und KLEIN [81] mit einem 6-12- und 6-13-Mie-Lennard-Jones-Potential; ⊡ = gemessen von MOELLER und SQUIRE [78]; ⊙ = gemessen von GSÄNGER, EGGER und LÜSCHER [79].



Figur 11

Longitudinale Schallgeschwindigkeiten von Krypton. • = berechnet von FELDMAN und KLEIN [7] mit einem 6-12- und 6-13-Potential; □ = gemessen von PETER, KORPIUN und LÜSCHER [80]; ⊽ = aus der Steigung des longitudinalen Zweiges der 110-Phonondispersionskurve (DANIELS [52]).

### e) Thermische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt sind Messungen erwähnt, die das Gitterpotential und die Phononendispersionskurve in integraler Form enthalten, dazu eine Messung der Phononendispersion von Krypton.

Die Dispersionskurven der Phononen in den verschiedenen ausgezeichneten Kristallrichtungen können mit inelastischer Neutronenstreuung gemessen werden. Die Schwierigkeit bei den festen Edelgasen liegt wieder darin, einen genügend grossen Einkristall herzustellen, um vernünftige Zählraten am Neutronenspektrometer zu erreichen, da die Neutronenflussdichte beschränkt ist. Es liegt bis jetzt eine Messung von DANIELS, SHIRANE et al. [52] am Krypton vor, durchgeführt mit dem automatischen Dreiachsenspektrometer des Hochflussreaktors in Brookhaven. Die Ziehmethode von DANIELS ist bereits im Teil IIIa kurz geschildert worden. Gemessen wurden bei 79°K und einem Druck von 300 atm die 100-, 110- und 111-Phononenzweige. Die Berechnung dazu lieferten Högberg und Bohlin [82] bzw. BROWN und HORTON [83], die letzteren unter Verwendung eines (m - 6)-Mie-Lennard-Jones-Potentials; beste Anpassung an die gemessenen Daten erreichten sie mit einem m = 13-Potential unter Berücksichtigung aller wechselwirkenden Nachbarn bzw. mit einem m = 14-Potential und Berücksichtigung der nächsten Nachbarn.

Im Zusammenhang mit Phononendispersionskurven sei auf eine Infrarotmessung von JONES und WOODFINE [84] an mit 0,5% Xenon dotiertem Argon hingewiesen. Die Einphononenabsorption am Xenon im Argongitter spiegelt das Phononenfrequenzspektrum wieder (Figur 12 im Vergleich mit dem berechneten Frequenzspektrum von GRINDLAY und HOWARD [14]).

Eine zur Prüfung der theoretischen Modelle wichtige thermodynamische Grösse ist der Grüneisenparameter  $\gamma$ . Er erscheint in der Zustandsgleichung des Festkörpers



#### Phononfrequenzspektrum von Argon.

- = Messung der Infrarotabsorption von Argon dotiert mit 0,5% Xenon von Jones und Woodfine [84]. - - = berechnetes Phononfrequenzspektrum von GRINDLAY und HOWARD [14].

nach GRÜNEISEN [1] und beschreibt die Änderung der Gitterfrequenz bei einer Volumenänderung<sup>3</sup>). Gemessen wird er unter Benützung der vereinfachten Beziehung

$$\gamma = \frac{\beta}{\varrho \, \chi_T \, C_v} = \frac{\beta}{\varrho \, \chi_S \, C_p}$$

wo  $\beta$  der Volumenausdehnungskoeffizient,  $\chi_S$ ,  $\chi_T$  die adiabatische bzw. isotherme Kompressibilität,  $C_v$ ,  $C_p$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bzw. konstantem Druck und  $\varrho$  die Dichte ist.

Die Temperaturabhängigkeit des Grüneisenparameters wurde von PETERSON, BATCHELDER, LOSEE und SIMMONS [51, 5] an Argon und Neon gemessen.

Ein Vergleich mit den Berechnungen von BARRON [85], HORTON und LEECH [10] und FELDMAN et al. [15] zeigt qualitative Übereinstimmung. Abweichungen bei höheren Temperaturen (Argon) werden mit der Ungenauigkeit der Kompressibilitätsmessungen gedeutet.

Debyetemperaturen  $\Theta_D$  in Abhängigkeit von der Temperatur erhält man üblicherweise aus Messungen der spezifischen Wärme [40, 73],  $\Theta_D$  (0°K) kann auch aus elastischen Konstanten bestimmt werden. MOELLER und SQUIRE [78] berechneten mit ihren experimentell gefundenen elastischen Konstanten nach der Näherung von BLACKMAN [86]  $\Theta_D(0)$  für Argon zu 93,6°K. Dieser Wert liegt nur etwas höher als der aus den spezifischen Wärmen bestimmte (93,3°K).

Als weiterer Test für die Theorie kann die Messung der Wärmeleitung dienen. Sie wird vor allem bei tiefen Temperaturen beeinflusst von der Güte und Defektstruktur der Kristalle, so dass es oft sehr schwer ist, definierte Verhältnisse zu bekommen. Nach Woods und WHITE [87] und LAWRENCE et al. [88] berichten BERNÈ, BOATO und DE PAZ [47] von Messungen am polykristallinen Argon. Die Werte von BERNÈ et al. liegen durchwegs höher als die von WHITE und Woods und zeigen eine ziemliche Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Reinheit der Kristalle (Fig. 13), die Messwerte selbst sind nicht reproduzierbar aus den eben erwähnten Gründen. Eine Extrapolation zu höheren Temperaturen liefert, unabhängig von der Qualität der Kristalle und in Übereinstimmung mit WHITE und Woods, die Gesetzmässigkeit  $K = B \cdot T^{-1}$  mit B = 250 mW/cm. Vergleichsweise ergibt eine neuere Messung von KRUPSKII et al. [89] B = 440 mW/cm, eine theoretische Berechnung von JULIAN [90] und von GLUCK [91] B = 205 mW/cm bzw. B = 222 mW/cm. Zu tiefen Temperaturen hin wird jedoch, wie die bisherigen Erfahrungen ergaben, nur die Messung am Einkristall wirklich definierte Ergebnisse liefern.

BOATO et al. [47] beschreiben auch eine Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten sowohl am Polykristall wie am Einkristall bzw. an einem Kristall mit grossen Körnern. Die Ziehmethode des Einkristalls wurde bereits in Teil IIIa aufgeführt, der Polykristall wurde aus der Dampfphase auf einer kalten, ebenen Platte als dünne Schicht gezogen.

Die Messung der Diffusionskonstante erfolgte nach der Tracermethode.

Die Verfasser bestätigten die Arrhenius-Gleichung

$$D = D_0 e^{-Q/RT}$$

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) Und somit die Anharmonizität des Gitterpotentials.

Vol. 41, 1968

wobei sie für den Einkristall

$$D_0 = (45^{+110}_{-30}) \text{ cm}^2/\text{sec}$$
 und  $Q = (3800 \pm 200) \text{ cal/mol}$ ,

für den Polykristall

 $D_0 = (0,40^{+1,00}_{-0,30}) \text{ cm}^2/\text{sec}$  und  $Q = (3930 \pm 200) \text{ cal/mol}$ 

erhielten; im letzten Falle unter der Annahme, dass der Diffusionskoeffizient der Korngrenzendiffusion 1000mal so gross, als der einkristalline Diffusionskoeffizient ist.



Thermische Leitfähigkeit von Argon als Funktion der Temperatur. △, ○ = gemessen von WHITE und WOODS [87]; +, ◊ = gemessen von BERNÈ, BOATO und DE PAZ [47] an spektroskopisch reinem polykristallinem Argon.

Berechnet wurde die Aktivierungsenergie Q von Burton und Jura [92] zu Q = 3811 cal/mol, was sehr gut mit den obigen Werten übereinstimmt.

Ausser an Argon existiert nur noch an Xenon eine Messung des Selbstdiffusionskoeffizienten von YEN und NORBERG [93] unter Verwendung der Kernresonanztechnik.  $D_{0_{Xe}} = (7,3^{+0,4}_{-0,2}) \text{ cm}^2/\text{sec}$  und  $Q_{Xe} = (7400 \pm 50) \text{ cal/mol}.$ 

Schlussbemerkung: In den vorigen Abschnitten wurde nicht eingegangen auf optische Untersuchungen an festen Edelgasen, sowohl an reinen [94] als auch an dotierten [95] und bestrahlten [96], und auf NMR-Messungen [97].

Für Preprints und hilfreiche Diskussionen sei an dieser Stelle herzlich allen gedankt, für Hinweise zum Manuskript, G. FRITSCH, M. GSÄNGER und Dr. P. KORPIUN; Frau I. BOCKMAIER und Frl. I. SYNIAWA für Schreibarbeiten.

#### Literaturverzeichnis

- [1] G. L. POLLACK, Rev. Mod. Phys., 748 (1964).
- [2] E. R. DOBBS and G. O. JONES, Repts. Progr. Phys. 20, 516 (1957).
- [3] A. C. HOLLIS HALLETT in: Argon, Helium and the Rare Gases, herausg. von G. A. COOK (Interscience Publishers, Inc., New York 1961), S. 313.
- [4] G. BOATO, Cryogenics 4, 65 (1964).
- [5] O. G. PETERSON, D. N. BATCHELDER und R. O. SIMMONS, Phys. Rev. 150, 703 (1966).
- [6] A. O. URVAS, D. L. LOSEE und R. O. SIMMONS, J. Phys. Chem. Sol. 28, 2268 (1967).
- [7] C. FELDMAN and M. L. KLEIN, On the Velocity of Sound in Solid Krypton, demnächst veröff.
- [8] G. K. HORTON, (The Ideal Rare Gas Crystals), Am. J. Phys., demnächst veröff.
- [9] E. A. MASON, R. J. MUNN, F. J. SMITH, Disc. Far. Soc. 40, 27 (1965).
- [10] Z.B. G. K. HORTON, J. W. LEECH, Proc. Phys. Soc. 82, 816 (1963).
- [11] R. J. MUNN and F. J. SMITH, J. Chem. Phys. 43, 3998 (1965).
- [12] W. Götze und H. Schmidt, Z. Phys. 192, 409 (1966).
- [13] P. G. MIKOLAJ und C. J. PINGS, Phys. Rev. Lett. 16, 4 (1966).
- [14] J. GRINDLAY und R. HOWARD, Lattice Dynamics, ed. R. F. WALLIS (Pergamon Press, New York 1965), S. 129.
- [15] C. FELDMAN, J. L. FELDMAN, G. K. HORTON und M. L. KLEIN, Proc. Phys. Soc. 90, 1182 (1967).
- [16] N. S. GILLIS, N. R. WERTHAMER, T. R. KOEHLER, Phys. Rev. 165, 951 (1967).
- [17] B. A. AXILROD und E. TELLER, J. Chem. Phys. 11, 299 (1943).
- [18] C. E. SWENBERG, Phys. Lett. 24A, 163 (1967).
- [19] R. BULLOUGH, H. R. GLYDE und J. A. VENABLES, Phys. Rev. Lett. 17, 249 (1966).
- [20] H. W. GRABEN, R. D. PRESENT, R. D. MCCULLOCH, Phys. Rev. 144, 140 (1966).
- [21] J. C. Rossi und F. DANON, J. Phys. Chem. Sol. Pergamon Press 1965, 26, 1093 (1964).
- [22] N. P. GUPTA und B. DAYAL, Phys. Stat. Sol. 15, 465 (1966).
- [23] J. S. BROWN, Proc. Phys. Soc. 85, 394 (1964).
- [24] T. H. K. BARRON und M. L. KLEIN, Proc. Phys. Soc. 85, 533 (1965).
- [25] J. S. BROWN, Proc. Phys. Soc. 89, 987 (1966).
- [26] P. A. FLINN und A. A. MARADUDIN, Ann. Phys. 22, 223 (1963).
- [27] T. R. KOEHLER, Phys. Rev. 165, 942 (1968).
- [28] D. C. WALLACE, Phys. Rev. 139, A877 (1965).
- [29] A. J. E. FOREMAN und A. B. LIDIARD, Phil. Mag. 8, 97 (1963).
- [30] J. L. FELDMAN, G. K. HORTON and J. B. LURIE, J. Phys. Chem. Sol. 26, 1507 (1965).
- [31] C. H. FAGERSTROEM, A. C. H. HALLET, Low Temp. Phys. 9 (Plenum Press, New York, 1965), S. 1092.
- [32] J. W. LEECH und J. A. REISSLAND, Disc. Far. Soc. 40, 123 (1966).
- [33] D. L. LOSEE, R. O. SIMMONS, Phys. Rev. Lett. 18, 451 (1967).
- [34] E. LOMBARDI und L. JANSEN, Phys. Rev. 151, 694 (1966).
- [35] YU. M. PLISKIN und B. A. GREENBERG, Phys. Lett. 19, 375 (1965).
- [36] Weitere Literatur in Disc. Far. Soc. 40 (1965).
- [37] L. JANSEN, Phil. Mag. 8, 1305 (1965).
- [38] A. J. E. FOREMAN, Phil. Mag. 8, 1211 (1963).
- [39] Z.B. L. MEYER, C. S. BARRETT and P. HAASEN, J. chem. Phys. 40, 2744 (1964).
- [40] Z.B. für Neon: H. FENICHEL und B. SERIN, Phys. Rev. 142, 490 (1966).
- [41] J. R. BARKER und E. R. DOBBS, Phil. Mag. 46, 1069 (1955).
- [42] G. K. WHITE und S. B. WOODS, Nature 177, 851 (1956).
- [43] J. R. BARKER, E. R. DOBBS und G. O. JONES, Phil. Mag. [7], 44, 1182 (1953).
- [44] D. STANSFIELD, Phil. Mag. 1, 934 (1956).
- [45] L. H. BOLZ, H. P. BROIDA und H. S. PEISER, Acta Crystallographica 15, Part 8 (1962).
- [46] M. Beltrami, J. appl. Phys. 33, 975 (1962).
- [47] A. BERNÈ, G. BOATO, M. DE PAZ, NUOVO Cim. Ser. X, 46, 182 (1966).
- [48] E. N. FARABAUGH, G. L. POLLACK, Bull. Am. Phys. Soc. 8, 227 (1963).
- [49] O. G. PETERSON, D. N. BATCHELDER und R. O. SIMMONS, J. appl. Phys. 36, 2682 (1965).
- [50] D. N. BATCHELDER, D. L. LOSEE und R. O. SIMMONS, J. Phys. Chem. Sol. Supplement 1, 843 (1967).

- [51] D. N. BATCHELDER, D. L. LOSEE und R. O. SIMMONS, Phys. Rev. 162, 767 (1967).
- [52] W. B. DANIELS, G. SHIRANE, B. C. FRAZER, H. UMEBAYASHI und J. A. LEAKE, Phys. Rev. Lett. 18, 548 (1967).
- [53] H. EGGER, M. GSÄNGER, E. LÜSCHER, demnächst veröff.
- [54] C. S. BARRETT und L. MEYER, J. Chem. Phys. 41, 1078 (1964).
- [55] O. G. PETERSON und R. O. SIMMONS, Rev. Sci. Instr. 36, 1316 (1965).
- [56] E. R. DOBBS, B. F. FIGGINS, G. O. JONES, D. C. PIERCEY und D. P. RILEY, Nature 178, 483 (1956).
- [57] D. N. BATCHELDER und R. O. SIMMONS, J. appl. Phys. 36, 2864 (1965) bzw. J. Chem. Phys. 41, 2971 (1964).
- [58] O. G. PETERSON, D. N. BATCHELDER und R. O. SIMMONS, Phil. Mag. 12, 1193 (1965).
- [59] B. L. SMITH, Phil. Mag. 6, 939 (1961); siehe auch B. L. SMITH und J. A. CHAPMAN, Phil. Mag. 15, 739 (1967).
- [60] D. C. PIERCEY, M. Sc. Thesis (1957), Univ. of London, Werte ebenfalls in E. A. GUGGENHEIM, M. L. MCGLASHAN, Proc. Roy. Soc. A456, 255.
- [61] W. VAN WITZENBURG, Phys. Lett. 25 A, 293 (1967).
- [62] K. MUKHERJEE, Phys. Lett. 25A, 434 (1967).
- [63] R. M. J. COTTERILL und M. DOYAMA, Phys. Lett. 25A, 35 (1967).
- [64] T. H. K. BARRON und C. DOMB, Proc. Roy. Soc. 227 A, 447 (1955).
- [65] L. JANSEN und R. T. MCGINNIS, Phys. Rev. 104, 961 (1956).
- [66] T. KIHARA, J. Phys. Soc. Japan 15 (1960).
- [67] I. LEFKOWITZ, K. KRAMER, M. A. SHIELDS und G. L. POLLACK, J. appl. Phys. 38, 4867 (1967).
- [68] C. S. BARRETT, L. MEYER, Low Temp. Phys. 9 (Plenum Press, New York 1965), 1085.
- [69] C. S. BARRETT, L. MEYER und J. WASSERMAN, J. Chem. Phys. 44, 998 (1966).
- [70] C. S. BARRETT, L. MEYER und J. WASSERMAN, J. Chem. Phys. 47, 740 (1967).
- [71] N. P. GUPTA und B. DAYAL, Phys. Stat. Sol. 20, 321 (1967).
- [72] N. P. GUPTA und B. DAYAL, Phys. Stat. Sol. 21, 661 (1967).
- [73] R. H. BEAUMONT, H. CIHARA und J. A. MORRISON, Proc. Phys. Soc. 78, 1462 (1961).
- [74] G. O. JONES und A. R. SPARKES, Phil. Mag. 10, 1053 (1964).
- [75] D. J. LAWRENCE und F. E. NEALE, Proc. Phys. Soc. 85, 1251 (1965).
- [76] T. H. K. BARRON und C. DOMB, Phil. Mag. 45, 654 (1954).
- [77] C. FELDMAN, M. L. KLEIN, Phil. Mag. 17, 135 (1968).
- [78] H. R. MOELLER, C. F. SQUIRE, Phys. Rev. 151, 689 (1966).
- [79] M. GSÄNGER, H. EGGER und E. LÜSCHER, Phys. Lett. 24A, 135 (1967).
- [80] H. PETER, P. KORPIUN, E. LÜSCHER, Phys. Lett. 26 A, 207 (1968).
- [81] C. FELDMAN und M. L. KLEIN, Phys. Lett. 25A, 190 (1967).
- [82] T. HÖGBERG, L. BOHLIN, Sol. Stat. Com. 5, 951 (1967).
- [83] J. S. BROWN, G. K. HORTON, Phys. Rev. Lett. 18, 647 (1967).
- [84] G. O. JONES und M. WOODFINE, Proc. Phys. Soc. 86, 101 (1965).
- [85] T. H. K. BARRON, Phil. Mag. 46, 720 (1955).
- [86] M. BLACKMAN, Proc. Roy. Soc. A149, 126 (1935).
- [87] G. K. WHITE und S. B. WOODS, Phil. Mag. 3, 785 (1958).
- [88] D. J. LAWRENCE, A. T. STEWART, E. W. GUPTILL, Canad. J. Phys. 37, 1069 (1959).
- [89] I. N. KRUPSKII und V. G. MANZHELY, Phys. Stat. Sol. 24, K53 (1967).
- [90] C. L. JULIAN, Phys. Rev. 137, A128 (1965).
- [91] P. GLUCK, Phys. Lett. 24A, 292 (1967).
- [92] J. J. BURTON und G. JURA, J. Phys. Chem. Sol. 28, 705 (1967).
- [93] W. M. YEN, R. E. NORBERG, Phys. Rev. 131, 269 (1963).
- [94] Z. B. G. BALDINI und R. S. KNOX, Phys. Rev. Lett. 11, 127 (1963); K. MOORJANI, Phys. Lett. 23, 652 (1966).
- [95] Z.B. W. WEYMANN und F. M. PIPKIN, Phys. Rev. 137, A490 (1965).
- [96] Z.B. M. CREUZBERG, K. TEEGARDEN, Phys. Rev. Lett. 20, 593 (1968).
- [97] Z.B. D. BRINKMAN und H. Y. CAR, Phys. Rev. 140, 174 (1966).
- [98] P. FLUBACHER, A. J. LEADBETTER und J. A. MORRISON, Proc. Phys. Soc. 78, 1449 (1961).